

jp05151839/pn

L10 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1993-151839 JAPIO
TITLE: MANUFACTURE OF ELECTRIC CONDUCTIVE FILM AND
LOW-REFLECTION CONDUCTIVE FILM
INVENTOR: MORIMOTO TAKESHI; HIRATSUKA KAZUYA; TAKEMIYA SATOSHI;
ABE KEISUKE; KUBOTA KEIKO
PATENT ASSIGNEE(S): ASAHI GLASS CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
JP 05151839	A	19930618	Heisei	H01B013-00

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1991-339985 19911129
ORIGINAL: JP03339985 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1991-339985 19911129
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1993
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: H01B013-00
SECONDARY: C01B013-32; C01G023-00; C01G029-00; H01B005-14;
H01J009-20

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a highly efficient and excellent low-reflection electric conductive film without using a large-sized apparatus which requires use of vacuum.

CONSTITUTION: A coating solution containing a Ru compound and at least one compound selected from the group consisting of respective compounds of Tl, Pb, Bi, Cd, Sr, Ba, and a substrate is coated with a rare earth element. Then, the resulting substrate is heated to form a conductive film. After coating this conductive film with a solution containing silicon alkoxide, etc., the resulting film is heated, thereby forming a low refractive-index film smaller in refractive index than the conductive film. A two-layer low-reflection conductive film is thereby formed.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-151839

(43)公開日 平成5年(1993)6月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 0 3 A	7244-5G		
C 0 1 B 13/32		8516-4G		
C 0 1 G 23/00	C	7202-4G		
29/00		8516-4G		
H 0 1 B 5/14	Z	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-339985

(22)出願日 平成3年(1991)11月29日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 竹宮 聡

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電膜及び低反射導電膜の製造方法

(57)【要約】

【構成】Ru化合物と、Tl、Pb、Bi、Cd、Sr、Ba、及び希土類元素の各元素の化合物のうち少なくとも1種とを含む塗布液を基体上に塗布した後、加熱して導電膜を形成する。この導電膜上に、Siアルコキシド等を含む液を塗布後加熱して、導電膜より低屈折率の膜を形成して、2層からなる低反射導電膜を形成する。

【効果】真空を必要とする大がかりな装置を用いずに、効率良く優れた低反射導電膜を形成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ru化合物と、Tl、Pb、Bi、Cd、Sr、Ba、及び希土類元素の各元素の化合物の内少なくとも1種とを含む塗布液を基体上に塗布した後、加熱することにより導電膜を形成することを特徴とする導電膜の製造方法。

【請求項2】 塗布液が、Si、Zr、Ti、Al、Snの各元素の化合物の内少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1の導電膜の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2の製造方法によって導電膜を形成し、その上に、かかる導電膜より低屈折率を有する膜を形成することにより、2層からなる低反射導電膜を製造することを特徴とする低反射導電膜の製造方法。

【請求項4】 請求項3の製造方法によって得られた低反射導電膜。

【請求項5】 請求項3の製造方法によってガラス基体上に低反射導電膜を形成したガラス物品。

【請求項6】 請求項3の製造方法によってブラウン管表面に低反射導電膜を形成したブラウン管。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明はブラウン管パネル等のガラス基体表面に塗布される導電膜及び低反射導電膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ブラウン管は高電圧で作動するため起動時、或いは終了時に該表面に静電気が誘発される。この静電気により該表面にほこりが付着しコントラスト低下を引き起こしたり、或いは直接触れた際軽い電気ショックによる不快感を生ずることが多い。

【0003】 従来、上述の事柄を防止するためにブラウン管パネル表面に帯電防止膜を付与する試みがかなりなされてきた。例えば特開昭63-76247号記載の通り、ブラウン管パネル表面を350℃程度に加熱しCVD法により酸化スズ及び酸化インジウム等の導電性酸化物層を設ける方法が採用されてきた。しかしながらこの方法では装置コストがかかることに加え、ブラウン管を高温加熱するためブラウン管内の蛍光体の脱落を生じたり、寸法精度が低下する等の問題があった。また、導電層に用いる材料としては酸化スズが最も一般的であるが、この場合低温処理では高性能膜が得にくい欠点があった。

【0004】 また近年、電磁波ノイズによる電子機器への電波障害が社会問題となり、それらを防止するため規格の作成、規制が行われている。電磁波ノイズは人体について、CRT上の静電気チャージによる皮膚ガンの恐れ、低周波電磁界(ELF)による胎児への影響、その他X線、紫外線などによる害が各国で問題視されている。この場合、導電性塗膜の存在により、導電性塗膜に電磁波が当たると、塗膜中に渦電流を誘導して、この作

用で電磁波を反射する。しかしこのためには高い電界強度に耐え得る金属並の電気特性の良導電性が必要であるが、それほどの良導電性の膜を得ることは更に困難であった。

【0005】 また低反射膜のコーティング法は、従来より光学的機器においては言うまでもなく、民生用機器特にTV、コンピューター端末の陰極線管(CRT)に関し数多くの検討がなされてきた。

【0006】 従来の方法は例えば特開昭61-118931号記載の如くブラウン管表面に防眩効果をもたせるために表面に微細な凹凸を有するSiO₂層を付着させたり、フッ酸により表面をエッチングして凹凸を設ける等の方法がとられてきた。しかし、これらの方法は、外部光を散乱させるノングレア処理と呼ばれ、本質的に低反射層を設ける手法でないため、反射率の低減には限界があり、またブラウン管などにおいては、解像度を低下させる原因ともなっていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものであり、低温熱処理が可能な高特性の低反射導電膜を新規に提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、Ru化合物と、Tl、Pb、Bi、Cd、Sr、Ba、及び希土類元素の各元素の化合物の内少なくとも1種とを含む塗布液を基体上に塗布した後、加熱することにより導電膜を形成することを特徴とする導電膜の製造方法を提供するものである。

【0009】 本発明において用いる塗布液は、Ru化合物と、Tl、Pb、Bi、Cd、Sr、Ba、及び希土類元素の各元素の化合物の内少なくとも1種とを含むことが必須である。

【0010】 本発明に用いるRu化合物としては特に限定されるものではないが、塩化ルテニウム等のルテニウム塩や、キレート配位子等が配位した錯体等が挙げられる。例えば塩化ルテニウム、β-ジケトンまたはケトエステルと錯体を形成するRu、そのRuの塩、ルテニウムレッド、ヘキサアンミンルテニウム(III)塩、ペンタアンミン(二窒素)ルテニウム(II)塩、クロロペンタアンミンルテニウム(III)塩、cis-ジクロロテトラアンミンルテニウム(III)塩化物-水和物、トリス(エチレンジアミン)ルテニウム(II)塩、酢酸ルテニウム、臭化ルテニウム、フッ化ルテニウム、及びその加水分解物のうち少なくとも1種が何れも好ましく使用可能である。

【0011】 またTl、Pb、Bi、Cd、Sr、Ba、及び希土類元素の各元素の化合物としても特に限定されるものではなく塩化物、硝酸塩等の塩類、或いは有

機金属化合物、アルコキシド、キレート錯体等が好ましく採用可能である。

【0012】更にRu化合物と、Ti、Pb、Bi、Cd、Sr、Ba、及び希土類元素の各元素の化合物との混合比は、金属元素のモル比で2:1~1:2であることが好ましく、特に1:1であれば化学量論に合った安定な化合物となるので好ましい。

【0013】塗布液の溶媒としては、水かつ/又は有機溶媒が挙げられる。親水性有機溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等アルコール類、エチルセロソルブ等エーテル類が任意に使用できる。

【0014】また本発明において用いる塗布液には膜の付着強度及び硬度を向上させるためにバインダーとして、 $\text{Si}(\text{OR}_1)_y \cdot (\text{R}_2)_{4-y}$ ($y=3$ 又は 4 、 R_1 及び R_2 はアルキル基)等のSi化合物またはその加水分解物を含有する溶液を添加することも可能である。その際加水分解の触媒としてはHCl、 HNO_3 、 CH_3COOH 等を用いることができる。

【0015】さらに基体との濡れ性を向上させるために種々の界面活性剤を添加することもできる。またさらにはTi化合物、Zr化合物、Al化合物、Sn化合物等を混合することもできる。Ti、Zr、Al、Sn、の各化合物としては、アルコキシド、金属塩及び、それらの加水分解物等、何れも使用可能である。

【0016】塗布液にはSi化合物 $\text{Si}(\text{OR}_1)_y \cdot (\text{R}_2)_{4-y}$ は任意の比で混合することができるが、導電性の発現、膜強度を考慮に入れると、その混合比は $\text{RuO}_2/\text{SiO}_2$ 換算で1/6から10/1まで混合することが好ましい。さらに好ましくは1/4から3/1にするとよい。

【0017】また液中の固形分含量は0.05~10wt%含まれることができるがさらに好ましくは0.3~5.0wt%にするとよい。液の濃度が高くなると液の保存安定性が悪くなる。また液の濃度が低いと膜厚がうすくなり、表面抵抗値が十分に小さくならない。従って、この範囲の濃度が好ましい。

【0018】かかる塗布液の基体上への塗布方法としては従来使用してきた方法、即ちスピコート、ディップコート、スプレーコート法等が好適に使用できる。また、スプレーコートして表面に凹凸を形成し防眩効果も併せて付与してもよく、その場合、導電膜となった本発明品の上にシリカ被膜等のハードコートを設けてもよい。

【0019】本発明においては、光の干渉を利用して低反射導電膜を形成することができる。例えば基体がガラス(屈折率 $n=1.52$)の場合、上記の導電膜の上に、 n (導電膜)/ n (低屈折率膜)の比の値が約1.23となるような低屈折率膜を形成すると最も反射率が低減できる。

【0020】かかる2層からなる低反射導電膜の最外層の低屈折率膜としては MgF_2 ゾルを含む溶液や、Siアルコキシドを含む溶液のうちから選ばれる少なくとも1種よりなる溶液を用いて形成する。屈折率の面からみると該材料のうち MgF_2 が最も低く反射率低減のためには MgF_2 ゾルを含む溶液を用いることが好ましいが、膜の硬度や耐擦傷性の点では SiO_2 を主成分とする膜が好ましい。

【0021】かかる低屈折率膜形成用のSiアルコキシドを含む溶液としては種々の液が使用可能であるが、 $\text{Si}(\text{OR}_1)_m(\text{R}_2)_n$ ($m=1\sim4$ 、 $n=0\sim3$ 、 R_1 、 $\text{R}_2=\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアルキル基)で示されるSiアルコキシドあるいは部分加水分解物を含む液が挙げられる。例えば、シリコンエトキシド、シリコンメトキシド、シリコンイソプロポキシド、シリコンブトキシドのモノマーあるいは重合体が好ましく使用可能である。

【0022】シリコンアルコキシドはアルコール、エステル、エーテル等に溶解して用いることもでき、また前記溶液に塩酸、硝酸、酢酸、フッ酸あるいはアンモニア水溶液を添加して加水分解して用いることもできる。また前記Siアルコキシドは溶媒に対して、1~30wt%含まれていることが好ましい。干渉効果による低反射性を発現させるためには膜厚のコントロールが重要になるが、上述の塗布方法で低反射性を発現させる膜厚を得るにはこの範囲の濃度が好ましい。

【0023】この低屈折率膜形成用溶液には膜の強度向上のためにバインダーとして、Zr、Ti、Al等のアルコキシドや、これらの部分加水分解物を添加して、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 の少なくとも1種、または2種以上の複合物を MgF_2 、 SiO_2 と同時に析出させてもよい。あるいは、基体との濡れ性をあげるために界面活性剤を添加してもよい。添加される界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸エステル等が挙げられる。

【0024】本発明の低反射導電膜の製造方法は、多層干渉効果による低反射の導電膜にも応用できる。反射防止性能を有する多層の低反射膜の構成としては、反射防止したい波長を λ として基体側より、高屈折率層—低屈折率層を光学厚 $m\lambda/2$ — $n\lambda/4$ で形成した2層の低反射膜、基体側より中屈折率層—高屈折率層—低屈折率層を光学厚 $m\lambda/4$ — $n\lambda/2$ — $n\lambda/4$ で形成した3層の低反射膜、基体側より低屈折率層—中屈折率層—高屈折率層—低屈折率層で形成した4層の低反射膜等が典型的な例として知られている。

【0025】本発明の導電膜を形成する基体としてはブラウン管パネル、複写機用ガラス板、計算機用パネル、クリーンルーム用ガラス、CRTあるいはLCD等の表示装置の前面板等の各種ガラス、プラスチック基板を用いることができる。

【0026】本発明におけるRu化合物を含む塗布液は

それ自体で基体上への塗布液として供し得るため、低沸点の溶媒を用いた場合は、室温での乾燥の均一な膜が得られるが、高沸点溶媒を用いた場合或いは膜の強度を向上させたい場合、塗布した基板を加熱する。加熱温度の上限は基板に用いられるガラス、プラスチック等の軟化点によって決定される。この点も考慮すると好ましい温度範囲は100～500℃である。

【0027】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げ更に説明を行うが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の実施例及び比較例にて、得られた膜の評価方法は次の通りである。

【0028】1) 導電性評価

ローレスタ抵抗測定器（三菱油化製）により膜表面の表面抵抗値を測定した。

【0029】2) 耐擦傷性

1kg荷重下で（LION製50-50）で膜表面を200回往復後、その表面の傷の付きを目視で判断した。

評価基準は以下の通りとした。

○：傷が全くつかない

△：傷が多少つく

×：一部に膜剥離が生じる

【0030】3) 鉛筆硬度

1kg荷重下において、鉛筆で膜表面を走査しその後目

視により表面の傷の生じ始める鉛筆の硬度を膜の鉛筆硬度と判断した。

4) 視感反射率

GAMMA分光反射率スペクトル測定器により多層膜400～700nmでの視感反射率を測定した。

【0031】【実施例1】 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をRu:Biモル比で1:1となるようにエタノールに溶かし、液濃度を $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 換算で3重量%となるように調整した。この液をA液とする。ケイ酸エチルをエタノールに溶かし、 HCl 水溶液を添加して加水分解し、 SiO_2 換算で3重量%となるようにした。この溶液をB液とする。 $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ をエタノールに溶かし塩酸水溶液で加水分解し、この液をC液とした。

【0032】 RuO_2 と TiO_2 と SiO_2 を種々の比になるようにA液、B液、C液を混合した溶液を直径70mmのガラス板表面に2000rpmの回転速度で5秒間スピンコート法で塗布し、その後450℃で10分加熱した。更にこの膜の上にB液を1500rpmの回転速度で5秒間スピンコート法で塗布し、その後450℃で10分加熱した。結果を表1に示す。なお、表1中の各成分の割合(wt%)は、固形分中の割合を示す。

【0033】

【表1】

No	$\text{Ru}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ (wt%)	SiO_2 (wt%)	TiO_2 (wt%)	表面抵抗値 (Ω/\square)	耐擦傷 性	鉛筆硬 度	視感反射率 (%)
1	50	50	0	5.6×10^5	○	6H	0.49
2	60	40	0	7.5×10^4	○	5H	0.41
3	70	30	0	6.0×10^3	○	4H	0.32
4	60	33	7	9.2×10^3	○	4H	0.27
5	60	30	10	8.1×10^3	○	4H	0.25
6	60	20	20	7.3×10^3	○	3H	0.23
7	55	30	15	2.4×10^4	○	5H	0.39
8	70	0	30	7.9×10^3	△	2H	0.20
9	60	0	40	9.8×10^3	△	2H	0.20

【0034】【実施例2】 $\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を SnO_2 換算で3重量%となるようにエタノールに溶かした溶液をD液とする。実施例1におけるC液をD液に変更した以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示

す。なお、表2中の各成分の割合(wt%)は、固形分中の割合を示す。

【0035】

【表2】

No	$\text{Ru}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ (wt%)	SiO_2 (wt%)	SnO_2 (wt%)	表面抵抗値 (Ω/\square)	耐擦傷 性	鉛筆硬 度	視感反射率 (%)
10	60	33	7	9.2×10^3	○	4H	0.35
11	60	30	10	9.0×10^3	○	4H	0.33
12	60	20	20	7.6×10^3	○	3H	0.31
13	55	30	15	2.2×10^4	○	5H	0.41
14	70	0	30	1.6×10^3	△	2H	0.31
15	60	0	40	5.3×10^3	△	2H	0.28
16	50	0	50	3.5×10^4	△	4H	0.30

【0036】【実施例3】 ZrCl_4 を ZrO_2 換算で3重量%となるようにエタノールに溶かした溶液をE液とする。実施例1におけるC液をE液に変更した以外は実施例1と同様に行った。結果を表3に示す。なお、表

3中の各成分の割合(wt%)は、固形分中の割合を示す。

【0037】

【表3】

No	$\text{Ru}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ (wt%)	SiO_2 (wt%)	ZrO_2 (wt%)	表面抵抗値 (Ω/\square)	耐擦傷 性	鉛筆硬 度	視感反射率 (%)
17	60	33	7	3.1×10^4	○	3H	0.42
18	60	30	10	2.5×10^4	○	3H	0.37
19	60	20	20	1.8×10^4	△	2H	0.35
20	55	30	15	5.3×10^4	○	3H	0.51

【0038】【実施例4】 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3)$ を Al_2O_3 換算で3重量%となるようにエタノールに溶かした溶液をF液とする。実施例1におけるC液をF液に変更した以外は実施例1と同様に行っ

た。結果を表4に示す。なお、表4中の各成分の割合(wt%)は、固形分中の割合を示す。

【0039】

【表4】

No	$\text{Ru}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	表面抵抗値 (Ω/\square)	耐擦傷 性	鉛筆硬 度	視感反射率 (%)
21	60	33	7	3.4×10^5	○	3H	0.65
22	60	30	10	3.0×10^5	○	2H	0.60
23	60	20	20	2.7×10^5	△	2H	0.58
24	55	30	15	9.1×10^4	○	3H	0.68

【0040】【実施例5】 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及び表5に示した金属化合物を $\text{Ru}:\text{Me}$ (Me :金属)モル比で1:1となるようにエタノールに溶かし、液濃度を $\text{Me}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (Me :金属)換算で3重量%となるように調整した。この液をJ液とする。ケイ酸エチルをエタノールに溶かし、 HCl 水溶液で加水分解し、 SiO_2 換算で3重量%となるようにした。この溶液をK液とする。 $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ をエタノールに溶かし塩酸水溶液で加水分解し、この液をL液とした。

【0041】 $\text{Ru}_2\text{Me}_2\text{O}_7$ と TiO_2 と SiO_2 が6:3:1の比になるようにJ液、K液、L液を混合した溶液を直径70mmのガラス板表面に2000rpmの回転速度で5秒間スピンコート法で塗布し、その後450℃で10分加熱した。更にこの膜の上にB液を1500rpmの回転速度で5秒間スピンコート法で塗布し、その後450℃で10分加熱した。結果を表5に示す。

【0042】

【表5】

No	金属化合物	表面抵抗値 (Ω/\square)	耐擦傷 性	鉛筆硬度	視感反射率 (%)
34	Tl(NO ₃)	8.2×10^3	○	4H	0.30
35	Pb(NO ₃) ₂	5.1×10^3	○	4H	0.37
36	Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	1.8×10^4	○	4H	0.38
37	Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	3.5×10^4	○	4H	0.31
38	Sr(NO ₃) ₂	9.1×10^3	○	4H	0.35
39	Ba(NO ₃) ₂	9.3×10^3	○	4H	0.36
40	Yb(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O	8.2×10^4	○	4H	0.39
41	Y(OC ₂ H ₅) ₃	4.0×10^4	○	4H	0.35
42	BiCl ₃	6.8×10^4	○	4H	0.26

【0043】〔比較例〕平均粒径60ÅのSnO₂をサンドミルで4時間粉碎した。この液を90℃で1時間加熱解膠した後、ケイ酸エチルを加水分解しエタノールにSiO₂換算で3重量%添加した溶液をSnO₂とSiO₂=2/1wt比になるように調製し、直径70mmのガラス板表面に750rpmの回転速度で5秒間スピコート法で塗布し、その後450℃で10分加熱した。

【0044】さらにこの膜の上にB液を1500rpmの回転速度で5秒間スピコート法で塗布し、450℃で10分加熱した。このコート膜の表面抵抗値は 1×10^8 (Ω/\square)、膜強度は×、鉛筆硬度はHB、視感反射率は0.8%であった。

【0045】

【発明の効果】本発明によればスプレーまたはスピコートあるいは溶液中に基体を浸漬するなどの簡便な方法により効率よく優れた低反射導電膜を提供することが可能となる。本発明は生産性に優れ、かつ真空を必要としないので装置も比較的安価なものでよい。特にCRTのパネルフェイス面等の大面積の基体にも充分適用でき、量産も可能であるため工業的価値は非常に高い。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 5

H01J 9/20

識別記号

庁内整理番号

7161-5E

FI

技術表示箇所

(72)発明者 阿部 啓介

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 久保田 恵子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内